

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-75378

(43)公開日 平成6年(1994)3月18日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
G 0 3 F 7/11	5 0 3			
C 0 8 F 8/32	M H L	7308-4 J		
C 0 9 D 5/00	P P Q	6904-4 J		
133/26	P F W	7921-4 J		
		7352-4 M		

H 0 1 L 21/ 30 3 6 1 T
審査請求 有 請求項の数11(全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-158296

(22)出願日 平成5年(1993)6月29日

(31)優先権主張番号 9 1 9 4 6 7

(32)優先日 1992年7月24日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 390009531

インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション

INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION

アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州
アーモンク (番地なし)

(72)発明者 クリストファー・ジョン・ノース

アメリカ合衆国 08805 ニュージャージー
州 バウンド・ブルック ウェスト・メ
ドウ・ドライブ 934

(74)代理人 弁理士 合田 潔 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 反射防止コーティング組成物及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 本発明の目的は、フトリソグラフィ技術における露光工程で反射防止層として働く高分子染料の組成物と、その製造方法を提供することにある。

【構成】 本発明の組成物は、1つまたは複数のアミノ芳香族発色団と、アンハイドライド基を有する重合体との反応生成物を含む。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも1つのアミノ芳香族発色団と、アンハイドライド基を含む重合体とのイミド反応生成物を含む、皮膜形成組成物。

【請求項2】上記重合体が、アンハイドライド基を有する第1の反復単位と、少なくとも1つの置換基を有するエチレン基を有する第2の反復単位とを含む共重合体であることを特徴とする、請求項1の皮膜形成組成物。

【請求項3】組成物が、約193nmないし約300nmの範囲、または約365nmないし約436nmの範囲の、少なくとも1つの波長を有する紫外放射線に対して、少なくとも10/ μ mの吸光率を示すことを特徴とする、請求項1又は請求項2の組成物。

【請求項4】少なくとも1つのアミノ芳香族発色団と、アンハイドライド基を含む重合体とのN, N-二置換アミド反応生成物を含む、皮膜形成組成物。

【請求項5】少なくとも1つのアミノ芳香族発色団と、アンハイドライド基を含む重合体とのイミド反応生成物を含む、皮膜形成組成物を製造する方法であって、上記重合体、上記アミノ芳香族発色団、および溶剤を反

応容器に仕込んで反応生成物を得る工程と、上記反応生成物を濾過する工程と、

上記濾過した生成物をリソグラフィ基板上に塗布するが、反応生成物を完全に乾燥させない工程とを含む方法。

【請求項6】少なくとも1つのアミノ芳香族発色団と、アンハイドライド基を含む重合体とのイミド反応生成物を含む、皮膜形成組成物を製造する方法であって、上記重合体、上記アミノ芳香族発色団、および溶剤の混合物を形成する工程と、

上記混合物を濾過する工程と、

上記濾過した混合物をリソグラフィ基板上に塗布する工程と、

上記混合物を加熱して、その場で上記イミド反応生成物を生成する工程とを含む方法。

【請求項7】リソグラフィ基板上に反射防止層を形成する方法であって、

少なくとも1つのアミノ芳香族発色団と、アンハイドライド基を含む重合体とのイミド反応生成物を含む組成物を溶剤に溶かして溶液を得る工程と、

上記溶液を、スピン・キャスト、押出しコーティング、吹付け、浸漬、またはローラ・コーティングによってリソグラフィ基板上に塗布する工程と、

上記溶剤の少なくとも一部分を除去する工程とを含む方法。

【請求項8】少なくとも1つのアミノ芳香族発色団と、アンハイドライド基を含む重合体とのN, N-二置換アミド反応生成物を含む、皮膜形成組成物を生成する方法であって、

上記重合体、上記アミノ芳香族発色団、および溶剤を反応容器に仕込んで反応物質を用意する工程と、

上記反応物質を還流または加熱して反応生成物を得る工程と、

上記反応生成物を濾過する工程と、

上記濾過した生成物をリソグラフィ基板上に塗布するが、反応生成物を完全に乾燥させない工程とを含む方法。

【請求項9】少なくとも1つのアミノ芳香族発色団と、アンハイドライド基を含む重合体とのN, N-二置換アミド反応生成物を含む、皮膜形成組成物を生成する方法であって、

上記重合体、上記アミノ芳香族発色団、および溶剤の混合物を形成する工程と、

上記混合物を濾過する工程と、

上記濾過した混合物をリソグラフィ基板上に塗布する工程と、

上記混合物を加熱して、その場で上記N, N-二置換アミド反応生成物を生成する工程とを含む方法。

【請求項10】リソグラフィ基板上に反射防止層を形成する方法であって、

少なくとも1つのアミノ芳香族発色団と、アンハイドライド基を含む重合体とのN, N-二置換アミド反応生成物を含む組成物を溶剤に溶かして溶液を得る工程と、

上記溶液を、スピン・キャスト、押出しコーティング、吹付け、浸漬、またはローラ・コーティングによってリソグラフィ基板上に塗布する工程と、

上記溶剤の少なくとも一部分を除去する工程とを含む方法。

【請求項11】さらに、リソグラフィ基板上の上記反射防止層の上に感光性皮膜形成材料を塗布する工程を含む請求項7又は請求項10の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、重合性イミドに化学的に結合した染料からなる新規組成物に関するものである。このような組成物は、反射防止層またはコーティングとして有用である。また、このような組成物は、フォトリソグラフィ技術による集積回路デバイスの製造に特に有用である。

【0002】

【従来の技術】集積回路の製造において、フォトリソジストの露光は不可欠の工程である。サブミクロンの寸法の高集積度回路の製造には、この露光をきわめて精密な加工許容差の範囲内で行うことが必要である。たとえば、結像・現像後のフォトリソジストの線幅を、非平面状のまたは反射性のフィーチャ上の公称設計線幅からの偏差が小さく、通常10%未満になるように制御することが重要である。

【0003】反射性トポグラフィ上の高解像度フォトリソジストの線幅を制御することの難しさについては、多くの文献に記載されている。たとえば、IEEE Trans. Elec

tron Devices, ED-22 (1975年), p. 467

3

に所載のD. ウィドマン (Widmann) およびH. バインダ (Binder) の論文を参照されたい。反射性基板を覆うフォトレジスト層を単色光源を使って露光すると、レジスト上に垂直な入射光と基板からの反射光の間の強め合った干渉縞が生じる。このようにして生じた、反射境界面に垂直で、光軸に沿って反復する波節と波腹とのパターンが、露光用の光の有効線量 (ドーズ量) の局所的な変動をもたらす原因となる。この現象を当技術分野では干渉効果または定常波効果と呼んでいる。他のパターンひずみは、トポグラフィ・フィーチャから角度をつけて反射する光によるもので、Solid State Tech. (1986年2月)、p. 83に所載のM. ボルセン (Bolsen)、G. ブール (Buhr)、H. メレム (Merrem)、K. バンヴェルデン (Van Werden) の論文に記載されている。これらのひずみを当技術分野では反射ノッチングと呼んでいる。

【0004】干渉効果の定量は、T. ブルンナ (Brunner)、SPIE、1466 (1991年)、p. 297に記載された振動比 (SR) を使って下記の式により測定できる。

【数1】

$$SR \approx 4 (R_1 R_2)^{1/2} e^{-\alpha D}$$

【0005】上式で、 R_1 はレジストと空気の界面の反射率、 R_2 は露光波長でのレジストと基板の界面の反射率、 α はレジストの吸収係数、 D はレジストの厚みである。振動比が低いことは、露光用の光の有効線量の局所的変動が小さいことを表し、したがって皮膜の厚み全体にわたって露光線量が均一であることを示す。振動比を減少させる方法の1つは、 α または D の数値が高く、 αD の積の数値が高くなるようなフォトレジストまたはリソグラフィ工程を使用することである。振動比を減少させる他の方法は、反射防止層を使用するなど、 R_1 または R_2 の寄与を減らすコーティングを使用することである。

【0006】反射性トポグラフィ上にパターンを形成する際の問題を解決するためのリソグラフィ技術には、米国特許第4575480号、第4828960号、第4882260号、および第5043243号明細書に記載されているような、染料を添加したフォトレジスト、上面結像 (TSI) 法、米国特許第4370405号明細書に記載されているような、染料を添加した多層レジスト (MLR)、上面反射防止層 (TARL)、無機材料または有機材料を含む底面反射防止層 (BARL)、およびポリアミン酸またはポリブテンスルホンに染料を添加したコーティングなどがある。

【0007】フォトレジストに染料を添加して、露光用放射線の波長で光学密度の高い感光性皮膜を形成する場合、いくつかの問題が生じる。これらの問題には、皮膜のベーキング中の染料の昇華、レジストの感度の減少、

4

ノボラックを主体とするレジストで一般に使用されている深紫外線硬化工程中の問題、アルカリ性現像液中でのレジストの薄化、得られた像のリリーフ像のひずみなどがある。TSI法は、露光用放射線の波長で高い光学密度を必要とし、同様な加工上の問題が生じることが多い。さらに、TSI法とMLR法は、コストがかかり複雑である。

【0008】J. Electrochem. Soc., 137 (1990年)、p. 3900に所載の田中、長谷川、白石、および岡崎の論文には、フォトレジスト層を覆う光学要素としてTARLを使用することが開示されているが、この手法は、下層の反射性トポグラフィから頂部のノッチング効果を削減するには有効でなく、またフォトレジストの現像工程に先立って、ハロゲン化溶剤による除去が必要である。

【0009】J. Electrochem. Soc., 136 (1989年)、p. 1181に記載のT. パンパロン (Pampalone)、M. カマチョ (Camacho)、B. リー (Lee)、E. ダグラス (Douglas) の論文には、シリコンなどの無機BARLでは、皮膜の厚みを精密に制御する必要があり、代表的な厚み300Åの皮膜では±10Åにすべきことが記載されている。同文献には、アルミニウムの表面に酸化チタンを使用して反射率を85%から25%に減少させることが記載されているが、 TiN_xO_y 法は、特殊な付着装置、レジスト塗布前に複雑な接着促進技術、別個の乾式エッチング・パターン転写工程、および除去のための乾式エッチングを必要とする。Solid State tech., 1991年11月、p. 58に所載のM. ホーン (Horn) の論文には、同様な酸化チタンの反射防止コーティングを使用することが開示されているが、このコーティングは、永久的要素として完成した半導体装置に組み込まれることが多く、したがってTiNコーティングがあらゆるフォトリソグラフィと共に使用するのに適しているとは言えない。

【0010】米国特許第4910122号明細書には、染料を添加したポリアミン酸またはポリブテンスルホンを含む有機BARLが開示されている。ポリアミン酸組成物から形成した皮膜は、148℃以上の温度で30分間ベーキングすると硬化する。上記のパンパロン等の論文は、結像・現像後のフォトレジスト中に過大または過小サイズのリリーフ像が発生するのを防止するために、ベーキング条件を注意深く制御しなければならないと指摘している。上記のホーンの論文は、BARLが、剥がれたり残渣スカムが残ったりする傾向があると指摘している。ポリアミン酸を主体とするBARLはまた、レジストのアルカリ性現像液で現像される。同時に、BARLと接触する可能性のあるA1層は、アルカリ性現像液の攻撃を受け、それによってBARLおよびレジスト層が剥脱する可能性がある。

【0011】クマリン染料を添加したポリブテンスルホ

5

ンから形成した皮膜は、コーティングの厚みを2.0 μ mとし、140℃で60分間ベーキングする必要がある。ポリブテンスルホンの厚みが2.0 μ mの皮膜は、深いトレンチを充填し平坦化する傾向があり、その結果2.0 μ mより厚い領域が局部的に生じ、皮膜を除去するためにプラズマによるオーバー・エッチングが必要となる。2.0 μ mの層に1.0 μ mのレジスト層を追加すると、先端的な大口径露光装置の通常の2 μ m未満の焦点深度を超える可能性がある。さらに、ベーキング時間が長いと、高速のクラスター装置による加工に対応できなくなり、したがってこのような材料は追加のまたは別個の長時間のコーティングまたはベーキング工程が必要となり、コストが高くなる。ポリブテンスルホンはまだ、約120℃を超える温度では熱的に不安定となり、分解してガスを発生する可能性がある。そのために、深紫外線による硬化、またはウェハ温度が150℃に達する可能性のあるA1エッチング中に、上部のレジストが剥脱する可能性がある。

【0012】米国特許第2751373号、第2811509号、第3763086号、第3854946号、および第4609614号明細書には、無水マレイン酸重合体、無水イタコン酸重合体、ポリアクリレート、およびポリメタクリレートからなる重合構造に染料または小分子をグラフトさせることを開示している。得られた重合体は、セミアシドまたはセミアステルと共にセミアミドを含む解環生成物である。得られた重合体の大部分は、酸またはアミド基が存在するため、水性アルカリ性現像液に容易に溶解し、すべて少なくともある程度の溶解度を有する。したがって、これらの組成物は、水性アルカリ性現像液を使用する一般のレジスト用のBARL材料としては適当ではない。さらに、既知の組成物はすべて、フォトレジスト皮膜の流し込み成形に通常使用されるような溶剤に可溶である。したがって、これらの組成物を主体とするBARL材料の塗布中に、重合体層が混合すると、かなりの不利益となる。

【0013】チェコ特許第200359号明細書には、同様に無水マレイン酸から誘導したセミアミドを含む組成物が開示されているが、この組成物もアルカリ性水溶液に可溶である。

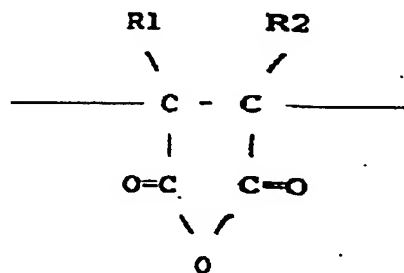
【0014】

【発明が解決しようとする課題および課題を解決するための手段】本発明は、少なくとも1つのアミノ芳香族発色団と、アンハイドライド基を含む重合体とのイミド反応生成物又は、N、N-二置換アミド反応生成物を含む、被膜形成組成物を提供する。具体的には、アンハイドライド基を有する重合体と、約365nmないし約436nm、または約193nmないし約300nmの範囲の波長の紫外線を強く吸収するアミン染料との反応生成物を含む新規の組成物を提供する。この反応によって、重合体に少なくとも1つのアミノ芳香族発色団が結

6

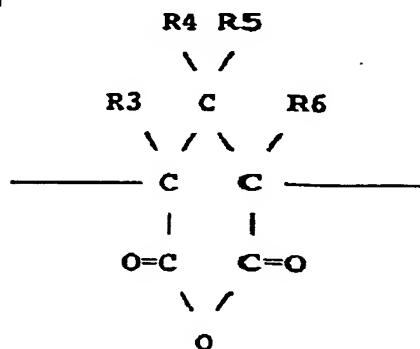
合される。アミノ芳香族発色団は、第1または第2アミノ基を有し、吸収率が高いどんな芳香族化合物でもよいが、好ましい発色団は、少なくとも約10/ μ mの吸収率を有するものである。重合体は、例えば反復単位

【化1】



(R1およびR2が、それぞれ独立にH、アルキル基、またはフェニル基である)または、

【化2】



(R3、R4、R5、およびR6が、それぞれ独立にH、アルキル基、またはフェニル基である)を含む。

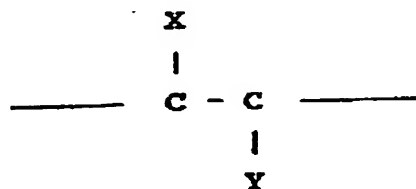
【0015】本発明の組成物は各種の溶剤に可溶で、薄膜形成に有用な組成物を生成する。本発明は、皮膜をスピン・キャスト、押出コーティング、浸漬、吹付け、ローラ・コーティングまたはその他当技術分野で周知の方法で形成することを企図している。必要ならば、反射防止皮膜の上にフォトレジスト皮膜を塗布することができる。フォトレジストのパターン通りの露光またはブランケット露光を行う前に、反射防止皮膜を塗布する工程を含むフォトリソグラフィ工程で、定常波長効果の低減および反射ノッチング効果の低減により、線幅制御が改善された。

【0016】本発明はまた、無水マレイン酸、無水グルタル酸、またはその誘導体と、芳香族アミンとの共重合体を含む前駆組成物から、新規の組成物をその場で生成する方法も提供する。前駆組成物を基板に塗布し、基板を加熱してさらに反応を進めることによって、1成分の反射防止皮膜が形成される。共重合体は、例えば、アンハイドライド基を有する第1の反復単位と(前述の反復単位等)、少なくとも1つの置換基を有するエチレン基

7

を有する第2の反復単位とを含む共重合体である。好ましい第2の反復単位は、

【化3】



(XおよびYが、それぞれアルコキシ基、1ないし5個の炭素原子を有するアルキル基、置換カルボニル基、置換もしくは非置換のオキシカルボニル基、または置換もしくは非置換のフェニル基であり、あるいはXは水素である)である。

【0017】本発明の目的は、反射防止コーティング用の材料と、それを使用する方法を提供することにある。本発明の方法によれば、重合体、アミノ芳香族発色団、及び溶剤を反応させて得た生成物を所過し、基板に塗布する。単にこれらの物質を混合して所過し、基板塗布後に加熱して反応生成物を得ることもできる。このようにして形成した反射防止層の上に感光性被膜材料を塗布する。

【0018】本発明の反射防止皮膜は、所期の使用波長での吸光率が高い。光学密度は、染料の溶解度または相分離による制限を受けない。したがって、当技術分野で周知の他の反射防止皮膜より皮膜を薄くすることができる。さらに、本発明の一部の代替実施例では、所期の使用波長での屈折率が高いという思いがけない利点がある。これは、有効なBARLのために必要な皮膜の厚みが、屈折率に反比例するため、有用である。薄いBARLは、転写バイアスが減少するので有利であり、フォトレジストをパターン通り露光する間の焦点および位置合せの特性も改善される。

【0019】さらに、本発明の反射防止皮膜は、所期の使用波長より長い波長では、吸光率が低い。たとえば、本明細書に開示する、約193nmないし約300nmの範囲の波長の光で露光することを意図した組成物で形成した皮膜は、約320nmより長い波長では十分な透過性があり、工程の精細度および制御のために干渉計技術によって皮膜の厚みを測定することが可能である。また、約365nmの波長の光で露光することを意図した皮膜は、同様に約425nmより長い波長では透過性があり、約365nmないし約436nmの範囲の波長の光で露光することを意図した皮膜は、同様に約460nmより長い波長で透過性がある。

【0020】本発明の組成物の他の利点は、後の工程で発色団の喪失により光学密度が減少しないことである。重合体中の揮発性染料混合物を、重合体のガラス転移温度より高い温度に加熱すると、染料が皮膜から昇華することが知られている。本明細書に開示する組成物は、約

8

250℃までの温度で処理しても光学密度が減少しない、熱に安定な反射防止皮膜を形成する。同様に、後のレジストのベーキング工程中に、フォトレジスト層への発色団の拡散が減少または軽減される。さらに、本発明の化学的に結合した発色団は、反射防止皮膜の上にフォトレジスト皮膜を塗布した時、溶剤によって抽出されない。本明細書に開示する組成物は、酢酸エチルセロソルブ、エトキシプロピオン酸エチル、乳酸エチル、酢酸メチルセロソルブ、酢酸プロピレングリコールなどのエステルを含む溶剤から流し込み成形したフォトレジスト皮膜に特に有用である。

【0021】本発明の反射防止皮膜は、乾式エッチング特性が改善されている。CF₄エッチング工程では、本明細書に開示するBARL材料と結像・現像後のフォトレジストの選択比が高いために、BARL材料が他のレジスト層より速くエッチングされ、直接エッチ転写工程に有用である。したがって、別個の酸素エッチング工程を使用せずにBARL層をその場でエッチングするリソグラフィ工程の変形が可能になり、時間が短縮し、加工コストが削減できる。このようなBARL材料と下層のシリコン含有材料の連続的CF₄エッチングにより、エッチ転写バイアスも減少する。同様な方法が、アルミニウム等の金属を被覆するBARL材料を塩素をベースとする連続的金属エッチング法でエッチングする際にも使用できる。

【0022】本明細書に開示する組成物は、アルカリ性現像液で現像できるフォトレジスト皮膜に特に有用である。本明細書に開示するBARL組成物は、水酸化カリウムや水酸化テトラメチルアンモニウムの水溶液など、一般にノボラック・ジアゾキノン・フォトレジストまたは酸触媒ポリヒドロキシスチレン・フォトレジストの現像に一般に使用されるアルカリ性現像液の作用に耐える。W. モロー (Moreau) 著、"Semiconductor Lithography, Principles, Practices, and Materials"、プレナム (Plenum)、1988年ニューヨーク刊の第2章および第10章を参照されたい。これは、パターン・ファクタに依存する転写バイアスが最少となり、剥離を防止するための特殊な接着促進剤が不要なので、有利である。

【0023】アルミニウム層の上に付着させたBARLのもう1つの利点は、それがアルミニウム層に対するアルカリ性現像液の攻撃を妨げるバリアとして機能することである。従来、それにはケイ酸ナトリウムを主体とする現像液を使用する必要があったが、この現像液は、ナトリウム・イオンが存在するので、CMOSデバイスにとって有害である。さらに高い解像度が可能なフォトレジストには、水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) を主体とする硬調現像液が使用できる。

【0024】反射防止皮膜は、この反射防止層を前もってほとんどまたは全くベーキングせずに、各種のフォ

レジスト材料でコーティングすることができる。BARL材料は、別個のベーキング工程なしに、フォトレジストの塗布直前に、同一の装置を使用して基板をコーティングすることができるので、時間が短縮され、加工コストが削減される。

【0025】

【実施例】本発明によれば、深紫外線および近紫外線マイクロリソグラフィ用の底面反射防止層(BARL)のための重合体組成物が提供される。深紫外線とは、波長が約193nmないし約300nmの範囲の紫外線と考えられている。近紫外線とは、波長が約350nmないし約436nmの範囲の紫外線と考えられている。

【0026】本発明の重合体組成物は、少なくとも1つの反復するアンハイドライド基を有する重合体と、近紫外線または深紫外線あるいはその両方に対する吸光率が高いアミノ芳香族化合物との反応生成物を含む。好ましい共重合体組成物は、露光用の光の波長において、少なくとも約10/ μm の吸光率を有するものである。さらに好ましい組成物は、露光用放射線の波長の全範囲にわたって吸光率が高いものである。吸光率の用語は、前掲のブルンナの論文で定義されており、当業者には周知の表現である。

【0027】アミノ芳香族発色団は、露光用放射線の波長で強く吸収し、しかもNANOSPEC装置などの干渉計で皮膜の厚みが測定でき、かつそれより長い波長でBARLを通して位置合せができるものを選択する。たとえば、波長が約193nmないし約300nmの範囲の光で露光することを意図した本明細書に開示する組成物から得た皮膜は、波長が約320nmより長い光は十分に透過し、上述のように干渉計技術によって皮膜の厚みが測定できる。

【0028】アミノ芳香族発色団は、第1または第2アミノ基が結合し、吸光率が少なくとも10/ μm のものならどんな芳香族化合物でもよい。アミノ芳香族発色団は、N-アリアルアミノ化合物、ベンジルアミン、またはアミノ基が中間基を介して芳香族化合物に結合した他のアミノ芳香族化合物でよい。好ましいアミノ芳香族発色団は、第1アミノ基を有するもの、例えば、第1アリアルアミン等である。さらに好ましいアミノ芳香族発色団は、N-アリアル結合によって芳香族化合物と結合した第1アミノ基を有するものである。最も好ましいアミノ芳香族発色団は、アミノアントラセン類、例えば1-アミノアントラセン、2-アミノアントラセン；アミノナフタレン類、例えば、1-アミノナフタレン、2-アミノナフタレン；ベンジルアミン類；、N-(2, 4-ジニトロフェニル)-1, 4-ベンゼンジアミン(ディスパース・イエロー9、以後DY-9と称する)；p-(2, 4-ジニトロフェニルアゾ)アニリン、p-(4-N, N-ジメチルアミノフェニルアゾ)アニリン；4-アミノ-2-(9-(6-ヒドロキシ-3-キサンテ

ノニル))-安息香酸；2, 4-ジニトロフェニルヒドラジン；ジニトロアニリン；アミノベンゾチアゾリン；およびアミノフルオレノンからなる群から選択したものである。当業者には、本発明に有用な吸光率の高いアミノ芳香族化合物が多数存在することが理解されよう。

【0029】より好ましい実施例および最も好ましい実施例の中で、本明細書に開示する実施例の多くは、イミド基を介して重合体に化学的に結合し、したがってN-アリアルイミド化合物を形成する、アミノ芳香族発色団を含んでいる。ここで、N-アリアルアミノ芳香族イミドを含む組成物の多くは、芳香族基の π 電子が重合体のカルボニル基と共役結合していることに留意されたい。この共役結合により、出発原料のアミンに比べて、得られる反応生成物の吸光スペクトルが赤方偏移を生じる。

【0030】本発明は、N-アリアルイミド化学結合に関して記述するが、当業者には、イミド化反応を含む多くの化学反応が完全に進行することはまれであり、この組成物中には少量の酸、アミド、およびエステル官能基が存在する可能性があることが理解できよう。このような少量の基の存在は、本発明の原理から予想され、このような組成物が水性アルカリ性フォトレジスト現像液にはほとんど不溶であるなら、本発明の範囲内に含まれる。

【0031】当業者には、2種類以上のアミノ芳香族発色団が重合体組成物に結合する可能性があることが理解できよう。このことは、いくつかの波長の紫外線のそれぞれに特定の光学特性を有する組成物を得るのに特に有用である。

【0032】多くのアミノ芳香族発色団は、染料であり、アルドリッチ・ケミカル・カンパニー(Aldrich Chemical Company)、イーストマン・コダック・カンパニー(Eastman Kodak Company)、シグマ・ケミカル・カンパニー(Sigma Chemical Company)から市販されている。

【0033】本発明に有用な重合体は、アンハイドライド基を有する重合体を含むものである。具体例には、ポリジメチルグルタルイミド、無水マレイン酸とメタクリル酸メチルの共重合体、無水マレイン酸とビニルメチルエステルの共重合体、スチレンと無水マレイン酸の共重合体、無水アクリル酸重合体、およびこれらの誘導体、共重合体、ならびにそれらの混合物があるが、それだけに限定されるものではない。好ましい重合体には、5員環または6員環のアンハイドライド基も含まれる。

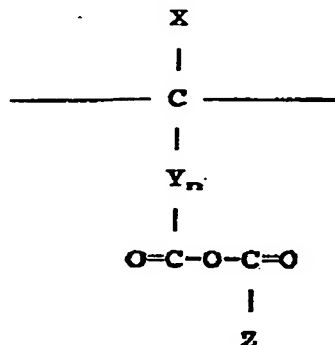
【0034】3および4位置が置換されていない無水マレイン酸単量体が遊離基重合に最も適していることが当技術分野で知られているが、本発明の代替実施例では、3または4位置、あるいはその両方が置換された無水コハク酸の反復単位も、上記のアンハイドライド基を有する重合体として選択できる。

【0035】本発明は、他の代替実施例、すなわち下記

11

の一般式の重合体も、上記のアンハイドライド基を有する重合体として選択できることを企図している。

【化4】



【0036】上式で、X、Y、およびZは、それぞれHまたは任意の化学的に安定な官能基、nは0を含む整数である。このように、重合体は1つのカルボニル官能基を介して重合体の主鎖に結合したアンハイドライド基と、側鎖基に結合し、無水物の酸素を介する以外に主鎖に結合しないもう1つの無水物カルボニル官能基を有する。アンハイドライド基がただ1個のカルボニル官能基を介して重合体の主鎖に結合する場合、水性アルカリ性現像液に溶解しない反応生成物が得られるものをアミノ芳香族発色団として選択しなければならない。したがって、アンハイドライド基がただ1個のカルボニル基を介して結合する場合は、アミノ芳香族発色団は第2アミンを含有し、N、N-二置換アミド反応生成物が得られるものでなければならないと予想される。

【0037】本発明では、チオアンハイドライド基、または他の等配電子性の基を有する重合体が、同様の組成物の成分としてアンハイドライド基を有する上記重合体の代りに使用できることを企図している。

【0038】本明細書に開示する組成物では、アミノ芳香族発色団が重合体に化学的に結合している。この結合は、発色団のアミン基と、アンハイドライド基のカルボニル官能基の反応が生じる条件で得られるものである。この化学結合は通常、イミドまたはアミドの生成を伴うが、当業者には、このような結合が、他の関係する基の生成を伴うことも理解できよう。本発明の組成物の結合は、共有結合でありイオン結合でも、電荷移動体でも、会合化合物に関係する他のタイプの結合でもない。本発明では、このような共有結合は熱反応によって生成するが、当業者には、このような反応を誘発する他の方法が存在することが理解できよう。

【0039】本発明の重合体組成物は、各種の溶剤に溶解して薄膜を形成するのに有用な組成物を与えることができる。溶剤の具体例には、γ-ブチロラクトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフルフルアルコ

12

ール、またはこれらの混合物があるが、それだけに限定されるものではない。好ましい溶剤は、γ-ブチロラクトン、シクロペンタノン、およびシクロヘキサノンである。代替実施例では、痕跡量の3MフルオラッドFC-430などの界面活性剤も添加することができる。

【0040】本発明の重合体組成物は、フォトレジストと相溶性がなく、ジアゾキノン・ノボラックのフォトレジスト組成物に使用される代表的な溶剤に基本白濁に不溶であるという特徴を有する。この重合体組成物はまた、このようなフォトレジスト用の水性アルカリ性現像液にも不溶であるという特徴を有し、したがってこの組成物から形成された皮膜は、湿式現像中に容易に除去されない。このような皮膜は当技術分野で周知の方法で形成される。この皮膜は、容易に塗布することができ、レジスト像をエッチング・マスクとして使用するその場での乾式エッチングによって除去することができる。

【0041】本発明のBARL組成物を使用することによって、干渉効果を生じる反射性基板上でのリソグラフィによるパターン形成、および角度の付いた散乱または反射ノッチングを生じるフィーチャ上でのパターン形成が大幅に改善されることが分かった。下層の反応性フィーチャの不均一なトポグラフィの上での定常波効果による線幅の変動の制御は、結像用波長のBARLによる吸収によって達成される。

【0042】代替実施例では、本発明の組成物を、分離せずに直接リソグラフィ基板上に塗布することができる。したがって、溶液の形の反応生成物を、流し込み成形用の処方として直接使用することができる。

【0043】下記の例は、本発明のBARLの調製および使用方法を具体的に示したものである。

【0044】例1

平均分子量が約50,000の、無水マレイン酸とビニルメチルエーテルの共重合体3.0gを乾燥ピリジン75gに溶かした溶液に、N-(2,4-ジニトロフェニル)-1,4-ベンゼンジアミン(ディスパース・イエロー9、以後DY-9と称する)5.4gを添加し、溶液を110℃で4時間加熱した。赤外線(IR)分光計で測定して、重合体が完全にイミド化した時、溶液を過剰のヘキサンに注いで重合体生成物を沈殿させた。重合体生成物を濾過し、真空乾燥した後、シクロヘキサノンに溶かして、溶剤の重量に対して約2重量%の濃度にした。重合体溶液をリソグラフィ基板上に塗布し、薄い均一な皮膜を形成するようにスピニングして、厚みが約50nm、吸光率が約14/μmの皮膜を調製した。

【0045】例2

例1の重合体生成物を真空乾燥し、シクロヘキサノンに溶かして、溶剤の重量に対して約6重量%の濃度にした。この重合体溶液をリソグラフィ基板上に塗布し、薄い均一な皮膜を形成するようにスピニングして、厚みが約200nm、吸光率が約14/μmの皮膜を調製した。

13

14

【0046】例3

無水マレイン酸とビニルメチルエーテルの共重合体3.0gと、DY-9を5.4gとをシクロペンタノン220gに溶かした溶液を、イミド化反応が完了するまで130℃に加熱した。この溶液を0.1μmのフィルタで濾過し、反応生成物を分離せずに直接リソグラフィ基板に塗布した後、スピニングして均一な薄膜を形成した。厚みが60nmの皮膜は、吸光率が波長365nmで14/μm、248nmで22/μmであった。この皮膜は約450nmより長い波長で実質的に透明であり、皮膜の厚みは反射率による非接触膜厚測定装置（ナノスペック：NANOSPEC）を使用し、6238Åでの屈折率1.701と、適当なコーシー係数を使用して測定することができた。

【0047】例4

無水マレイン酸とビニルメチルエーテルの共重合体3.0gと、DY-9を5.4gとをシクロヘキサノン220gに溶かした溶液を130℃に加熱して、イミド生成物を形成した。例3と同様、この組成物を反応生成物を分離せずに直接リソグラフィ基板に塗布した後、スピ

【0048】例5

スチレンと無水マレイン酸の共重合体2.0gと、DY-9を5.0gとをシクロヘキサノン200gに溶かした溶液を、イミド化反応が完了するまで加熱還流した。この溶液を濾過し、反応生成物を分離せずに直接リソグラフィ基板に塗布した後、スピニングして均一なBARL皮膜を形成した。この皮膜は、365nmでの吸光率が14/μmであった。

【0049】例6

無水マレイン酸とビニルメチルエーテルの共重合体3.*

BARL、TiNを使用し、または反射防止層を使用しない、ポリシリコン上のノボラック・レジストの振動比

レジスト/BARL

9%

レジスト/TiN

17%

レジストのみ

41%

【0052】干渉効果を減少させるのに、このBARL層がTiNより有効であることが明確に示されている。

【0053】例9

本明細書に開示するBARL組成物の使用による線幅制御の改善を示すために、2組のシリコン・ウェーハを使用した。対照として使用する1組の反射性ポリシリコン・ウェーハは、厚みが1.00ないし1.30μmの範囲のジアゾキノ・ノボラック・レジストでコーティ

ングした。このレジストをGCAステッパによって露光

シリコン上にBARLを使用して得た像と使用しないで得た像の比較		
レジストの厚み	レジストのみの線幅	レジスト/BARLの線幅
1.125μm	0.72μm	0.73μm
1.150μm	0.79μm	0.75μm
1.168μm	0.87μm	0.76μm
1.178μm	0.97μm	0.77μm

*0gと2-アミノアントラセン4.1gとをシクロヘキサノン250gに溶かした溶液を加熱して、上述のようにイミド生成物を生成した。生成物を濾過し、反応生成物を分離せずに直接リソグラフィ基板に塗布した。スピニングしてリソグラフィ基板上に、厚みが約60nmの均一なBARL皮膜を形成した。この皮膜は、248nmでの吸光率が約29/μmであった。

【0050】例7

例4のBARL処方を200mmの反射性ポリシリコン・ウェーハに3000rpmでスピン・コーティングした。次に、厚みが1.2μmのジアゾキノ・ノボラック・レジストの厚い皮膜をBARL材料の上にコーティングし、95℃で1分間ベーキングした。このレジストを365nmのGCAステッパを使ってパターン通りに露光し、0.7μmの潜像を形成した。このレジストを0.26NのTMAHで現像し、CF₄エッチングによって1工程でBARL材料を介して像をポリシリコンに転写したが、検出可能な像のひずみは起こらなかった。走査電子顕微鏡（SEM）による観察で、定常波は検出されなかった。

【0051】例8

各種の反射防止層の干渉効果を減少させる点での有効性を比較するため、ブルナの方法で365nmでの振動比を測定した。例3のBARL材料をポリシリコン・ウェーハにコーティングし、その上にノボラックを主体とするフォトレジストをコーティングした。この構造の振動比の測定値を、ポリシリコン上のTiNにフォトレジストを塗布した同様の構造、およびポリシリコン上にフォトレジストだけを塗布したものと比較した。この結果

は下記のとおりである。

【表1】

※し、露光後ベーキングを行ない、0.26NのTMAHで現像した。線幅をSEMで測定した。第2の組のウェーハは、最初に例4のBARL組成物でコーティングした後、対照ウェーハと同じノボラック・レジストで同じ厚みにコーティングした。レジストを露光し、現像し、線幅をSEMで測定した。表2に、下層のBARL材料を使用してまたは使用せずに得られたリリーフ像の線幅をまとめて示す。

【表2】

15		16
1.201 μm	0.94 μm	0.76 μm
1.224 μm	0.86 μm	0.75 μm
1.254 μm	0.79 μm	0.74 μm

線の厚みの標準偏差

0.088586 0.013451

【0054】本発明のBARL組成物を処理に含めることにより線幅の変動が大幅に減少することが分かる。

【0055】例10

線幅が0.5 μm で、傾斜した側壁がウェーハの表面までエッチングされたポリシリコン・ウェーハを、ジアゾキノン・ノボラック・レジストでコーティングした。レジストを365 nmで露光し、現像して、長さ0.7 μm のパターンが段差に近接して平行に走ることを特徴とするリリーフ像を得た。パターン中に反射ノッチングが観察された。BARL材料のアンダーコートを使用して、フォトレジスト層中に同じパターンを形成した。0.7 μm のパターン中に反射ノッチングは観察されなかった。

【0056】例11

無水マレイン酸とビニルメチルエーテルの共重合体3.0 gとDY-9を5.4 gとをシクロヘキサノン200 gに溶かした溶液の一部を濾過し、シリコン・ウェーハにスピン・コーティングし、ホット・プレートによって185℃で1.5分間ベーキングした。皮膜は、酢酸ア*

*ロビレングリコールエーテルで処理しても、また0.26 NのTMAHフォトレジスト現像液で処理しても除去した。流し込み成形時に、皮膜の厚みは61 nm、365 nmでの吸光率は13/ μm であった。

10 【0057】例12

例3と例6のBARL処方について、反射性基板上のフォトレジストの振動幅(SA)の減少を、ブルennaのモデルを使用して、波長(WL)248 nmおよび365 nmにおけるBARLの屈折率(RI)と吸光率(A/ μm)の測定値に基づいて評価した。下記のアミノ芳香族発色団から処方した理論的なBARLについても、SAの計算値を求めた。

BARL-11 アミノアゾアニリン

BARL-12 アミノナフタレン

BARL-13 アミノクマリン

BARLの下層を有するレジスト層と有しないレジスト層の振動幅の比較を表3に示す。

【表3】

BARL	WL	SA/BARLなし	SA/BARL計算値	SA/BARL実測値	RI	A/ μm
2	365	36%	8%	7%	1.93	14
2	248	98%	14%	16%	2.13	19
5	248	98%	4%	3%	2.12	31
11	365	36%	7%		1.89	15
12	248	98%	11%		2.13	22
13	365	36%	11%		1.89	11

【0058】これらの例は、365 nmの露光波長で露光する場合に有用な組成物に関するものであるが、193 nm、248 nm、436 nmなどの他の波長、または広帯域放射線を使用するのに適した組成物も、適切なアミノ芳香族発色団を選択することによって調製することができる。

【0059】本発明の開示を読めば、当業者なら本明細書に具体的に記載した実施例以外の他の実施例を、本発明の趣旨から逸脱することなく実施できることが明らかであろう。同様に、本明細書に開示する実施例の変更、組合せ、および修正も明らかであろう。本明細書に開示※

※した実施例およびその詳細は、本発明の実施を教示するためのものであり、例示的なものであって、それだけに限定されるものではない。したがって、このような明らかであるが開示されていない実施例、変更、組合せ、および修正は、頭記の特許請求の範囲のみによって限定される本発明の趣旨および範囲に含まれるものと見なされる。

【0060】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、反射防止コーティング用の改良された材料と、その製法が提供される。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁵

G02B 1/10

H01L 21/027

識別記号

庁内整理番号

A 7132-2K

F I

技術表示箇所

(72)発明者 エルウッド・ハーバート・メイシー
アメリカ合衆国 12537 ニューヨーク州
ヒューソンビル ボックス 312

(72)発明者 ウェイン・マーティン・モロー
アメリカ合衆国 12590 ニューヨーク州
ワッピンガーズ・フォールズ リディ
ア・ドライブ 10